

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 3536066 A1

⑯ Int. Cl. 4:

C 07 C 91/40

C 07 C 93/04

A 61 K 7/13

C 09 B 51/00

D 08 P 1/19

D 08 P 1/32

D 08 P 3/14

C 07 D 263/20

⑯ Aktenzeichen: P 35 36 066.6

⑯ Anmeldetag: 9. 10. 85

⑯ Offenlegungstag: 17. 4. 86

Behördeneigentum

DE 3536066 A1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

09.10.84 FR 84.15498

⑯ Anmelder:

L'Oréal, Paris, FR

⑯ Vertreter:

Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Riedl, P.,  
Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

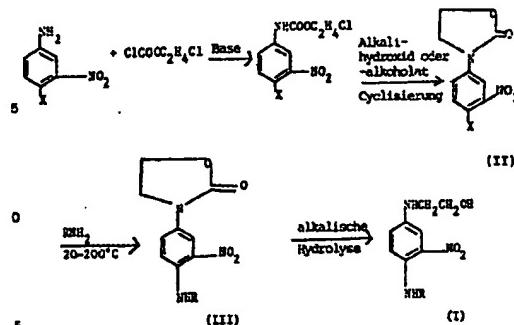
⑯ Erfinder:

Lang, Gerard, Saint-Gratien, FR; Junino, Alex,  
Livry-Gargan, FR

⑯ N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylen diamine, Verfahren zu deren Herstellung und derartige Verbindungen  
enthaltende Färbemittel

Gegenstand der Erfindung ist ein Herstellungsverfahren  
für N,N'-disubstituierte p-Phenylen diamine der allgemeinen  
Formel I. Dieses Verfahren verläuft gemäß dem nachste-  
henden Schema:

schenverbindungen der allgemeinen Formeln II und III sowie  
Nitro-p-phenylen diamine, worin R einen niedrigen Alkoxyal-  
kylrest, einen niedrigen Polyhydroxyalkylrest oder einen  
niedrigen Aminoalkylrest bedeutet sowie diese Nitro-p-  
phenylen diamine enthaltende Färbemittel für Keratinfasern.



Darin bedeutet X ein Halogenatom und R einen niedrigen  
Alkylrest, einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest,  
einen niedrigen Alkoxyalkylrest oder einen niedrigen  
Aminoalkylrest, dessen Aminogruppe durch einen niedrigen  
Alkylrest oder einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyal-  
kylrest mono- oder disubstituiert sein kann und wobei das  
Stickstoffatom Teil eines Heterocyclus sein kann.  
Gegenstand der Erfindung sind auch die Oxazolidon-Zwi-

DE 3536066 A1

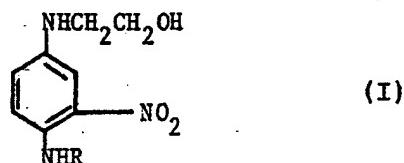
1 M/26 187

Patentansprüche

5

10 1. Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten  
Nitro-p-phenylen diaminen der allgemeinen Formel I

15



20

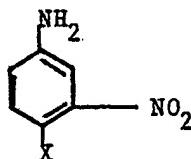
R einen niedrigen Alkylrest, einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest, einen niedrigen Alkoxy-alkylrest oder einen niedrigen Aminoalkylrest, dessen Aminogruppe durch einen niedrigen Alkylrest oder einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest mono- oder disubstituiert sein kann, wobei das Stickstoffatom außerdem Teil eines Heterocyclus sein kann, bedeutet,

25

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man

a) in einer ersten Stufe ein 4-Halogen-3-nitroanilin der Formel:

30



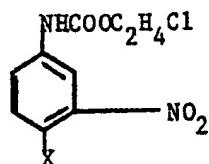
35

worin X ein Halogenatom, beispielsweise ein

1 M/26 187

5 Chlor- oder Fluoratom darstellt,  
mit  $\beta$ -Chlorethylchlorformiat in einem polaren  
organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer  
anorganischen oder organischen Base als Säure-  
fänger zu einer Verbindung der allgemeinen  
Formel

10

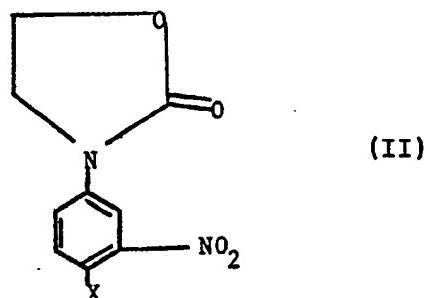


15

20

umsetzt, worin X die oben angegebenen Bedeutun-  
gen besitzt, und  
diese Verbindung in einem organischen Lösungs-  
mittel, wie einem niedrigen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohol, in  
Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids oder  
-alkoholats zu einem N-(4-Halogen-3-nitrophenyl)-  
oxazolidon der allgemeinen Formel II

25



30

35

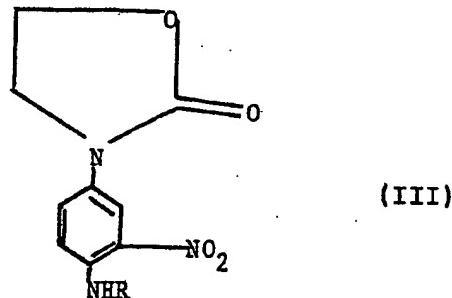
cyclisiert, worin X die oben angegebenen Bedeu-  
tungen besitzt;

b) in einer zweiten Stufe ein Oxazolidon der all-

1 M/26 187

5 gemeinen Formel II mit einem primären Amin  $\text{RNH}_2$ ,  
warin R die zuvor angegebenen Bedeutungen be-  
sitzt, bei einer Temperatur von 20 - 200°C, ge-  
gebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln,  
wie Wasser oder niedrige  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkohole, zu  
einer Verbindung der allgemeinen Formel III

10



15

20 kondensiert, worin R die zuvor angegebenen Be-  
deutungen besitzt; und

25

c) in einer dritten Stufe eine Verbindung der oben  
gezeigten allgemeinen Formel III, gegebenenfalls  
in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels,  
wie eines niedrigen  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkohols, zu einer  
Verbindung der allgemeinen Formel I alkalisch  
hydrolysiert, welche man gegebenenfalls in Form  
eines kosmetisch verträglichen Salzes isoliert.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß X ein Fluoratom dar-  
stellt.

35

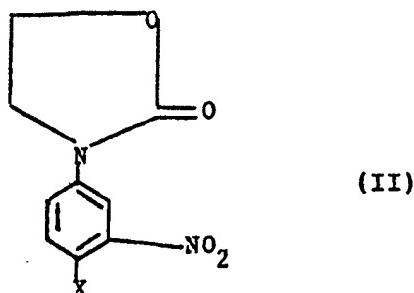
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß R einen Methyl-,

1 M/26 187

Ethyl-,  $\beta$ -Hydroxyethyl-,  $\gamma$ -Hydroxypropyl-,  $\beta,\gamma$ -Di-hydroxypropyl-, Methoxyethyl-, Aminoethyl- oder  
5  $\beta$ -Diethylaminoethylrest bedeutet.

4. Oxazolidone der allgemeinen Formel II

10



15

worin X ein Halogenatom, beispielsweise ein Chlor- oder Fluoratom, bedeutet.

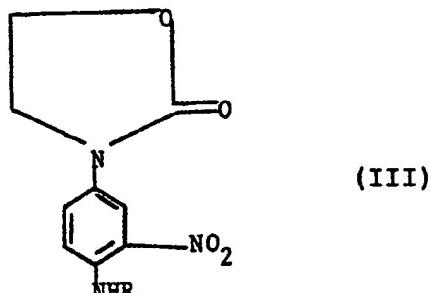
20

5. Oxazolidone nach Anspruch 4, worin X ein Fluoratom bedeutet.

25

6. Oxazolidone der allgemeinen Formel III

30



35

worin R einen niedrigen Alkylrest, einen niedrigen

1 M/26 178

Mono- oder Polyhydroxyalkylrest, einen niedrigen  
Alkoxyalkylrest oder einen niedrigen Aminoalkyl-  
rest, dessen Aminogruppe durch einen niedrigen  
Alkylrest oder einen niedrigen Mono- oder Poly-  
hydroxyalkylrest mono- oder disubstituiert sein  
kann und wobei das Stickstoffatom auch Bestandteil  
eines Heterocyclus sein kann, bedeutet.

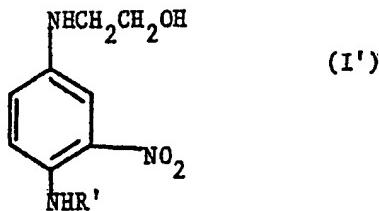
10

7. Oxazolidone der allgemeinen Formel III nach Anspruch 6,  
worin R einen Methyl-, Ethyl-,  $\beta$ -Hydroxyethyl-,  
 $\gamma$ -Hydroxypropyl,  $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl-, Methoxyethyl-,  
Aminoethyl- oder  $\beta$ -Diethylaminoethylrest bedeutet.

15

8. N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylen diamine der  
allgemeinen Formel I'

20



25

worin R' einen niedrigen Alkoxyalkylrest, einen  
niedrigen Polyhydroxyalkylrest oder einen niedrigen  
Aminoalkylrest bedeutet, und die kosmetisch ver-  
träglichen Salze davon.

30

9. N,N'-dibustituierte Nitro-p-phenylen diamine nach An-  
spruch 8, worin R' den Methoxyethyl-,  $\beta,\gamma$ -Dihydroxy-  
propyl- oder Aminoethylrest bedeutet.

35

10. Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für  
Humanhaare, d a d u r c h g e k e n n z e i c h -

1 M/26 178

n e t , daß es in einem Lösungsmittelmilieu mindestens ein N,N'-disubstituiertes Nitro-p-phenylen-  
5 diamin der allgemeinen Formel I' gemäß Anspruch 8 oder ein kosmetisch verträgliches Salz davon ent-hält.

11. Färbemittel nach Anspruch 10, d a d u r c h g e -  
10 k e n n z e i c h n e t , daß es mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I' enthält, worin R einen  $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl-, Methoxyethyl- oder Aminoethylrest bedeutet.

15 12. Färbemittel nach Anspruch 10 oder 11, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß es in einem kosmetisch verträglichen Milieu 0,001 - 5 Gew.-%, und vorzugsweise 0,05 - 2 Gew.-% mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I' oder ein kos-  
20 metisch verträgliches Salz davon enthält.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 12, d a -  
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sein pH zwischen 3 und 11,5 liegt.

25 14. Färbemittel nach einem der Ansprüche 10 bis 13, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß es sich bei den Lösungsmitteln um Wasser, niedrige Alkanole, aromatische Alkohole, Polyole, Glykole und deren Ether oder um Mischungen davon handelt.  
30

15. Färbemittel nach einem der Ansprüche 10 bis 14, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß es außerdem kosmetische Adjunktien enthält, die ausgewählt sind unter anionischen, kationischen,  
35

1 M/26 178

nicht-ionischen und amphoteren grenzflächenaktiven  
Mitteln oder Mischungen davon, Verdickungsmitteln,  
5 Dispergiermitteln, Penetrationsmitteln, Sequestrier-  
mitteln, filmbildenden Mitteln, Puffer, Parfüms,  
alkalisch- oder sauermachenden Mitteln.

16. Färbemittel nach einem der Ansprüche 10 bis 15 zur

10 Direktfärbung von Humanhaaren, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß es außerdem weitere  
Direktfarbstoffe enthält, die ausgewählt sind unter  
Azofarbstoffen, Anthrachinonfarbstoffen und Nitro-  
derivaten der Benzolreihe, die sich von denjenigen  
15 der allgemeinen Formel I' unterscheiden.

17. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 15 in Form

einer Wasserwellotion, d a d u r c h g e -  
k e n n z e i c h n e t , daß es alswässrige, alkoholi-  
20 sche oder wässrig-alkoholische Lösung vorliegt, die  
mindestens ein kosmetisches Harz enthält.

18. Mittel nach einem der Ansprüche 10 bis 15 zum Oxi-

dationsfärben, d a d u r c h g e k e n n -

25 z e i c h n e t , daß es außerdem mindestens einen  
Precursor für den Oxidationsfarbstoff enthält.

19. Mittel nach Anspruch 18, d a d u r c h g e -

k e n n z e i c h n e t , daß sein pH zwischen

30 7 und 11,5 liegt und daß es außerdem ein Reduktions-  
mittel enthält.

---

PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER DIR. WERNER KINZEBACH  
DR. ING. WOLFRAM BÜNTE (1958-1978)

8

3536066

REITSTÖTTER, KINZEBACH & PARTNER  
POSTFACH 780, D-8000 MÜNCHEN 43

PATENTANWÄLTE  
ZUGELASSENE VERTRETER BEIM  
EUROPÄISCHEN PATENTAMT  
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

TELEFON: (089) 2 71 68 83  
CABLES: PATMONDIAL MÜNCHEN  
TELEX: 08215208 ISAR D  
TELEKOP: (089) 271 60 63 (GR. II + III)  
BAUERSTRASSE 22, D-8000 MÜNCHEN 40

München, den 9.10.1985

UNBERE AKTE: M/26 187  
OUR REF:

BETREFF:  
RE

---

N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylen-diamine, Verfahren zu deren Herstellung und derartige Verbindungen enthaltende Färbemittel

---

5

10

Die Erfindung betrifft N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylendiamine, Verfahren zu deren Herstellung und derartige Verbindungen enthaltende Färbemittel.

15

Zum Direktfärben von Haaren oder zum Oxidationsfärben, um den Haaren komplementäre Reflexe zu verleihen, kann man bekanntlich Nitrobenzolderivate und insbesondere Nitro-p-phenylendiamine einsetzen, die an den Aminogruppen mono-, di- oder trisubstituiert sind.

Auch sind bereits verschiedene Verfahren zur Herstellung derartiger Verbindungen bekannt.

25

So beschreibt beispielsweise die FR-PS 1 051 605 die Herstellung von N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylen-diaminen. Dabei wird Glykolchlorhydrin mit Nitro-p-phenylendiamin umgesetzt. Dieses Verfahren führt im allgemeinen zu einer Mischung von Verbindungen, welche den mono-, di- und trisubstituierten Nitro-p-phenylen-diaminen entsprechen. Dieses Gemisch enthält neben dem Nitro-p-phenylendiamin verschiedene Derivate, die schwierig aus dem Reaktionsmilieu abzutrennen sind.

35

In der FR-PS 1 310 072 ist ein mehrstufiges Verfahren

1 M/26 187

10

zur Herstellung von N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylen diaminen beschrieben, bei dem man zuerst ein  
5 1-Alkylamino-2-nitro-4-aminobenzol tosyliert, dann mit dem Chlorhydrin von Glykol oder von Glycerin umsetzt und schließlich 1-Alkylamino-2-nitro-4-(N-hydroxyalkyl, N-p-toluolsulfonyl)-aminobenzol zu 1-Alkylamino-2-nitro-4-hydroxyalkylaminobenzol hydrolysiert.

10

Dieses Verfahren ist langwierig und kostenintensiv und führt zu Produkten von geringer Reinheit.

15

In der FR-PS 1 581 135 ist die Herstellung von N-substituierten oder N,N,N'-trisubstituierten Nitro-p-phenylen diaminen beschrieben. Dabei wird das Fluoratom von 4-Fluor-3-nitroanilin oder von 4-Fluor-3-nitro-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-anilin durch ein primäres oder sekundäres Amin substituiert. Die Herstellung von N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylen diaminen ist in dieser Patentschrift nicht näher erläutert, da die Herstellung dieser Verbindungen komplizierter ist und mehrere Stufen erforderlich macht. So ist es erforderlich, wie dies in den FR-PSen 1 565 261 und 1 575 821 beschrieben ist, zuerst 4-Fluor-3-nitroanilin zum 4-Fluor-3-nitro-N-tosyl-anilin zu tosylieren. Diese Verbindung wird dann mit Glykolchlorhydrin alkyliert. Anschließend wird das Fluoratom durch ein primäres Amin substituiert. Zum Schluß wird eine Hydrolyse mit Schwefelsäure durchgeführt, um ein N,N'-disubstituiertes Nitro-p-phenylen diamin zu erhalten. Dieses Verfahren ist langwierig und kostenintensiv und führt ebenfalls zu Produkten mit geringer Reinheit.

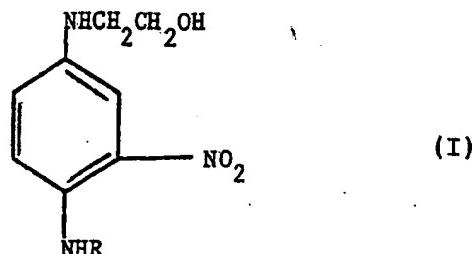
35 Es sollte daher ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-

1 M/26 187

disubstituierten Nitro-p-phenylen diaminen bereitgestellt werden, das einfach und schnell durchzuführen ist und  
5 das zu reineren Produkten führt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylen diaminen der allgemeinen Formel I

10

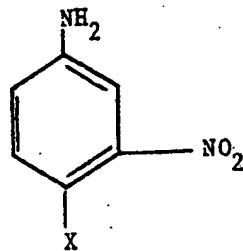


15

worin

R einen niedrigen Alkylrest, einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest, einen niedrigen Alkoxyalkylrest oder einen niedrigen Aminoalkylrest, dessen Aminogruppe  
20 durch einen niedrigen Alkylrest oder einen niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest mono- oder disubstituiert sein kann, wobei das Stickstoffatom außerdem Teil eines Heterocyclus sein kann,  
bedeutet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man  
25 a) in einer ersten Stufe ein 4-Halogen-3-nitroanilin der Formel:

30



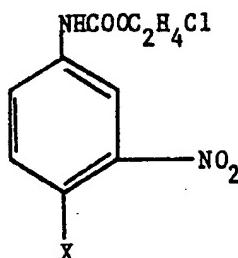
35

worin X ein Halogenatom, beispielsweise ein Chlor- oder Fluoratom, darstellt,  
mit  $\beta$ -Chlorethylchlorformiat in einem polaren organi-

1 M/26 187

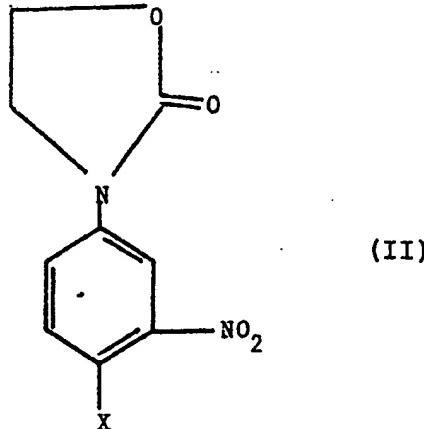
schen Lösungsmittel, vorzugsweise Dioxan, in Gegenwart einer anorganischen oder organischen Base als  
5 Säurefänger zu einer Verbindung der allgemeinen Formel

10



20

25



30

35

umsetzt, worin X die oben angegebenen Bedeutungen besitzt, und

15 diese Verbindung in einem organischen Lösungsmittel, wie einem niedrigen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohol, in Gegenwart eines Alkalimetallhydroxids oder -alkoholats zu einem N-(4-Halogen-3-nitrophenyl)-oxazolidon der allgemeinen Formel II

cyclisiert, worin X die oben angegebenen Bedeutungen besitzt;

b) in einer zweiten Stufe ein Oxazolidon der allgemeinen Formel II mit einem primären Amin RNH<sub>2</sub>, worin R die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt, bei

1 M/26 187

-5-

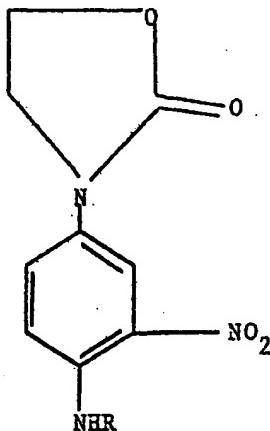
13

einer Temperatur von 20-200°C, vorzugsweise von 25-100°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Lösungsmitteln, wie Wasser oder niedrige

5 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole, zu einer Verbindung der allgemeinen

Formel III

10



(III)

15

kondensiert, worin R die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzt; und

20

c) in einer dritten Stufe eine Verbindung der oben gezeigten allgemeinen Formel III, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, wie eines niedrigen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohols, zu einer Verbindung der allgemeinen Formel I alkalisch hydrolysiert, welche man gegebenenfalls in Form eines kosmetisch verträglichen Salzes isoliert.

25

Gegenstand der Erfindung sind auch Oxazolidon-Zwischenverbindungen der allgemeinen Formel II

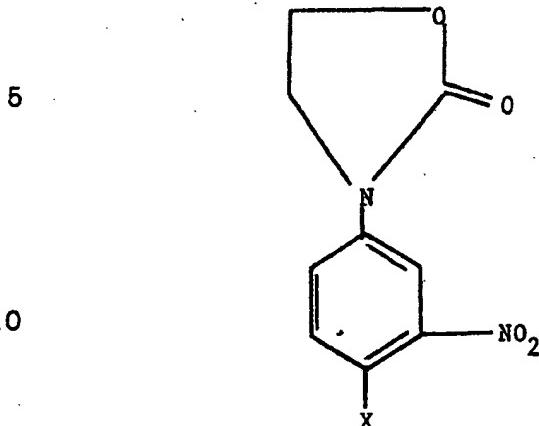
30

35

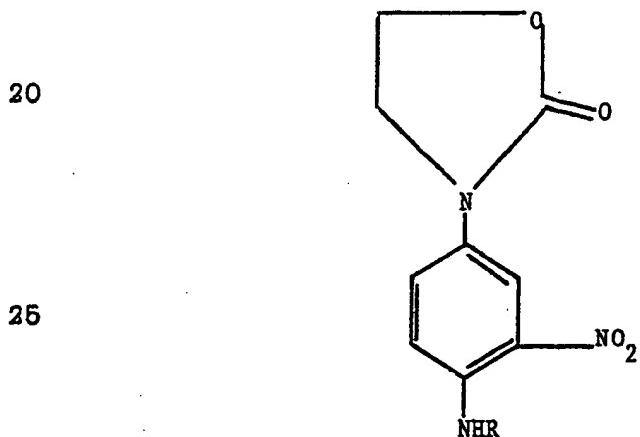
3536066

-8-  
14

1 M/26 178



- 15 worin X ein Halogenatom, beispielsweise ein Chlor- oder Fluoratom, bedeutet, sowie die Oxazolidone der allgemeinen Formel III

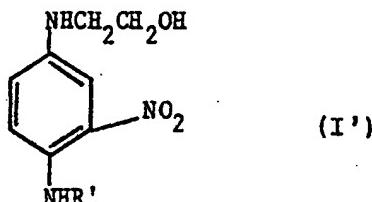


- worin R einen niedrigen Alkylrest, einen niedrigen  
30 Mono- oder Polyhydroxyalkylrest, einen niedrigen Alkoxy-  
alkylrest oder einen niedrigen Aminoalkylrest, dessen  
Aminogruppe durch einen niedrigen Alkylrest oder einen  
niedrigen Mono- oder Polyhydroxyalkylrest mono- oder  
disubstituiert sein kann, und wobei das Stickstoffatom  
35 außerdem Teil eines Heterocyclus sein kann, bedeutet.

1 M/26 187

Gegenstand der Erfindung sind ferner neue N,N'-disubstituierte Nitro-p-phenylen diamine der allgemeinen  
5 Formel I'

10



worin R' einen niedrigen Alkoxyalkylrest, einen niedrigen Polyhydroxyalkylrest oder einen niedrigen Amino-

15 alkylrest bedeutet, sowie die kosmetisch verträglichen Salze dieser Verbindungen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Färbemittel für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, das in einem Lösungsmittelmilieu eine ausreichende Menge mindestens eines N,N'-disubstituierten Nitro-p-phenylen diamins der oben gezeigten allgemeinen Formel I' oder ein kosmetisch verträgliches Salz davon enthält.

25 Unter einem niedrigen Alkylrest oder einem niedrigen Alkoxyrest wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Alkyl- oder Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen verstanden.

30

Als Ausgangsverbindung im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren kann man 4-Fluor-3-nitroanilin oder 4-Chlor-3-nitroanilin einsetzen. Vorzugsweise setzt man jedoch 4-Fluor-3-nitroanilin ein, da diese Verbindung zu besseren Ausbeuten führt.

35

1 M/26 187

Erfindungsgemäß bevorzugte Reste R für die Verbindungen der allgemeinen Formel I sind Methyl-, Ethyl-, β-Hydroxyethyl-, γ-Hydroxypropyl-, β,γ-Dihydroxypropyl-, Methoxyethyl-, Aminoethyl- und β-Diethylaminoethylreste.

Besonders bevorzugte Reste R' der Verbindungen der allgemeinen Formel I' sind Methoxyethyl-, β,γ-Dihydroxypropyl- und Aminoethylreste.

Die erfindungsgemäßen Färbemittel enthalten in einem Lösungsmittelmilieu mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I' oder ein kosmetisch verträgliches Salz davon und können zum Direktfärben von Keratinfasern oder zum Oxidationsfärben derartiger Fasern eingesetzt werden. Im letzteren Fall verleihen die Verbindungen der allgemeinen Formel I' der durch die oxidierende Entwicklung von Oxidationsfarbstoffprecursoren erhaltenen Basisfärbung komplementäre Reflexe.

Diese Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Anteil von 0,001 - 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,05 - 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Das Lösungsmittelmilieu ist vorzugsweise ein kosmetischer Träger, der im allgemeinen aus Wasser besteht. Man kann jedoch auch organische Lösungsmittel zu diesen Mitteln geben, um diejenigen Verbindungen zu lösen, die nicht ausreichend wasserlöslich sind. Zu diesen Lösungsmitteln zählen niedrige Alkanole, wie Ethanol und Isopropanol, aromatische Alkohole, wie Benzylalkohol, Polyole, wie Glycerin, Glykole und Glykolether, wie 2-Butoxyethanol oder 2-Ethoxyethanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Di-

1 M/26 187

ethylenglykolmonomethylether und -monoethylether sowie die analogen Produkte und deren Mischungen.

5

Die Lösungsmittel sind vorzugsweise in einem Anteil von 1 - 75 Gew.-%, und insbesondere von 5 - 50 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

10 Diese Mittel können anionische, kationische, nicht-ioni- sche oder amphotere grenzflächenaktive Mittel oder deren Mischungen enthalten. Diese grenzflächenaktiven Produkte sind in Anteilen von 0,5 - 55 Gew.-% und vorzugsweise von 4 - 40 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtge- wicht des Mittels.

15 Die Mittel können verdickt sein, und zwar vorzugsweise mit Natriumalginat, Gummiarabikum, Cellulosederivaten, wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxy- propylmethylcellulose und Carboxymethylcellulose, und verschiedenen Polymeren mit verdickenden Eigenschaften, wie insbesondere die Acrylsäurederivate. Man kann auch anorganische Verdickungsmittel einsetzen, beispielsweise Bentonit. Diese Verdickungsmittel sind vorzugsweise in einem Anteil von 0,5 - 10 Gew.-% und insbesondere von 0,5 - 2 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

20 30 Die erfindungsgemäßen Mittel können außerdem verschiedene üblicherweise in Haarfärbemitteln eingesetzte Adjuvantien und insbesondere Penetrationsmittel, Dispergiermittel, Sequestriermittel, filmbildende Mittel, Puffer und Parfüms enthalten.

35 Diese Mittel können in verschiedenen Formen vorliegen,

1 M/26 187

beispielsweise als Flüssigkeit, Creme oder Gel oder in jeder anderen zur Durchführung von Haarfärbungen geeigneten Form. Sie können außerdem in Aerosolflakons in Gegenwart eines Treibmittels konditioniert sein.

Der pH-Wert der Färbemittel kann zwischen 3 und 11,5 und vorzugsweise zwischen 5 und 11,5 liegen. Man stellt 10 den gewünschten Wert mit Hilfe von alkalischmachenden Mitteln, wie Ammoniak, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumcarbonat, Natrium- oder Kaliumhydroxiden, Alkanolaminen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, Alkylaminen, 15 wie Ethylamin oder Triethylamin, oder mit Hilfe eines sauermachenden Mittels, wie Phosphorsäure, Salzsäure, Weinsäure, Essigsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, ein.

20 Dienen die erfindungsgemäßen Mittel zum Einsatz in einem Verfahren zum Direktfärben von Haaren, dann können sie neben den erfindungsgemäßen Verbindungen weitere Direktfarbstoffe, wie Azofarbstoffe oder Anthrachinonfarbstoffe, wie beispielsweise 1,4,5,8-Tetraaminoanthra-25 chinon, oder Nitrofarbstoffe der Benzolreihe enthalten, welche sich von den Verbindungen der allgemeinen Formel I' unterscheiden.

30 Die Konzentration dieser weiteren Direktfarbstoffe, die neben den Farbstoffen der allgemeinen Formel I' vorliegen, kann 0,001 - 5 Gew.-% betragen, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

35 Diese in einem Färbeverfahren zum Direktfärben eingesetzten Mittel lässt man nach dem Auftragen 5 - 50 min

1 M/26. 187

auf die Keratinfasern einwirken. Dann spült man die Fasern, wäscht sie gegebenenfalls und spült erneut, und  
5 trocknet.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auch als Haarlotionen zum Durchführen von Wasserwellen eingesetzt werden, um den Haaren eine leichte Färbung bzw. Tönung oder Re-  
10 flexe zu verleihen und um den Sitz der Wasserwelle zu verbessern. In diesem Fall liegen die Mittel in Form von wäßrigen, alkoholischen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen vor, die mindestens ein kosmetisches Harz enthalten. Man trägt sie auf zuvor gewaschene feuchte  
15 Haare auf und spült. Gegebenenfalls rollt man die Haare auf Lockenwickler auf. Anschließend trocknet man. Bei den in den Wasserwellotionen eingesetzten kosmetischen Harzen handelt es sich insbesondere um Polyvinylpyrrolidon, Crotonsäure-Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon-  
20 Vinylacetat-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Butylvinylether-Copolymere, Maleinsäureanhydrid-Methylvinylether-Copolymere sowie um jedes andere kationische, anionische, nicht-ionische oder amphotere Polymer, das gewöhnlich in derartigen Mitteln eingesetzt wird. Diese kosmetischen  
25 Harze machen 0,5 - 4 Gew.-% und vorzugsweise 1 - 3 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mittel aus, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Dienen die erfindungsgemäßen Mittel zum Oxidationsfärben,  
30 was die Entwicklung mit Hilfe eines Oxidationsmittels beinhaltet, dann setzt man die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I' im wesentlichen dazu ein, um der endgültigen Färbung Reflexe zu verleihen.

35 Diese Mittel enthalten somit Precursoren für Oxidations-

1 M/26 187

farbstoffe neben mindestens einem Nitrofarbstoff der allgemeinen Formel I und gegebenenfalls weiteren Direktfarbstoffen.

Sie können beispielsweise p-Phenyldiamine enthalten, dazu zählen z.B.: p-Phenyldiamin, p-Toluylendiamin, 2-Chlor-p-phenyldiamin, 2,6-Dimethyl-p-phenyldiamin, 10 2,6-Dimethyl-3-methoxy-p-phenyldiamin, N-(β-Methoxyethyl)-p-phenyldiamin, N,N-(β-Hydroxyethyl)-p-phenylen-diamin sowie 4-N,N-(Ethyl, carbamylmethyl)-aminoanilin sowie die Salze davon.

15 Sie können außerdem p-Aminophenole enthalten, wie beispielsweise: p-Aminophenol, N-Methyl-p-aminophenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 3-Chlor-4-aminophenol oder 2-Methyl-4-aminophenol sowie deren Salze.

20 Sie können auch o-Aminophenol enthalten.

Ferner können außerdem heterocyclische Derivate vorhanden sein, beispielsweise 2,5-Diaminopyridin oder 7-Aminobenzomorpholin.

25 Die erfindungsgemäßen Mittel können zusammen mit den Precursoren für die Oxidationsfarbstoffe gut bekannte Kuppler enthalten.

30 Zu derartigen Kupplern zählen beispielsweise: m-Diphenole, m-Aminophenole und deren Salze, m-Phenyldiamine und deren Salze, m-Acylaminophenole, m-Ureido-phenole und m-Carbalkoxyaminophenole.

35 Als weitere Kuppler, die in den erfindungsgemäßen Mit-

1 M/26 187

21

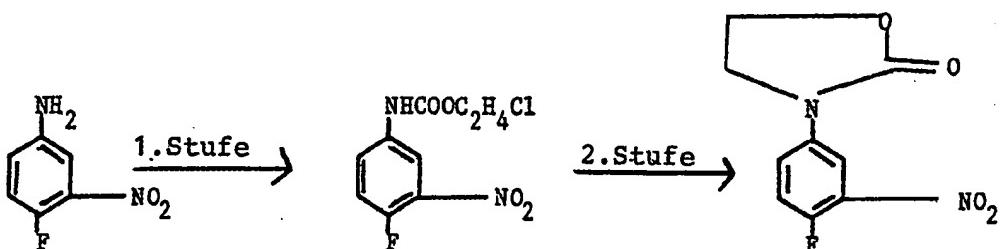
teln eingesetzt werden können, kann man zudem nennen:  
5 α-Naphthol, Kuppler, welche eine aktive Methylengruppe aufweisen, wie Diketoverbindungen und Pyrazolone, und heterocyclische Kuppler, die sich von Pyridin oder Benzo-morpholin ableiten.

Diese Mittel enthalten neben den Precursoren für die  
10 Oxidationsfarbstoffe auch Reduktionsmittel, die in einem Anteil von 0,05 - 3 Gew.-% vorhanden sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die Precursoren für die Oxidationsfarbstoffe können in  
15 den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Konzentration von 0,001 - 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,03 - 2 Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Die Kuppler können außerdem in Anteilen von 0,001 - 5 Gew.-% und vorzugsweise von 0,015 - 2 Gew.-% vorhanden sein. Der pH-Wert dieser Mittel zum Oxidationsfärben beträgt vorzugsweise 7 - 11,5 und wird mit Hilfe von den zuvor definierten alkalischmachenden Mitteln eingestellt.

25 Das Färbeverfahren für Keratinfasern und insbesondere für Humanhaare, bei dem eine Entwicklung mit Hilfe eines Oxidationsmittels stattfindet, besteht darin, daß man das Färbemittel, das einen erfindungsgemäßen Farbstoff zusammen mit Farbstoffprecursoren enthält, aufträgt, insbesondere auf die Haare. Die Färbung kann sich dann langsam in Gegenwart von Luftsauerstoff entwickeln.  
30 Vorzugsweise setzt man jedoch ein chemisches Entwicklungssystem ein. Am häufigsten verwendet man dazu Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid und Persalze. Insbesondere verwendet man eine 6%ige Wasserstoffperoxidlösung.  
35

- Nachdem man das Mittel zusammen mit dem Oxidationsmittel auf die Kerasinfasern aufgetragen hat, lässt man 10 - 15 min, vorzugsweise 15 - 30 min einwirken. Danach spült man die Keratinfasern. Diese Fasern wäscht man gegebenenfalls mit einem Shampoo und spült sie erneut. Anschließend trocknet man.
- 10 Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 115 Herstellung von N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon

- 25 1. Stufe: Kondensation von  $\beta$ -Chlorethylchlorformiat mit 4-Fluor-3-nitroanilin.

Eine Mischung aus 0,4 Mol (62,4 g) 4-Fluor-3-nitroanilin und 0,22 Mol (22 g) Calciumcarbonat in 190 ml Dioxan erhitzt man auf  $90^\circ\text{C}$ . Man gibt 0,44 Mol (45,5 ml)

- 30  $\beta$ -Chlorethylchlorformiat zu, röhrt nach Ende der Zugebung 10 min bei  $100^\circ\text{C}$ , gibt 20 ml Wasser zum Reaktionsmilieu, filtriert die Lösung zur Entfernung eines Harzes und gießt das Filtrat auf 500 ml Eiswasser, Man filtriert das erhaltene Präzipitat ab, wäscht es mit Wasser und
- 35 trocknet im Vakuum, wobei man 133 g des gewünschten Pro-

1. M/26 187

23

dukts erhält, das zusammen mit 1 Mol Dioxan  
kristallisiert. Nach Umkristallisation aus Benzol  
schmilzt das Produkt bei 74°C.  
5

Analyse für  $C_9H_8N_2O_4FCl$ :

	C	H	N	Cl
ber.: 10	41,14	3,05	10,66	13,52
gef.: 10	40,92	3,10	10,71	13,31

2. Stufe: Herstellung von N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-  
oxazolidon.

15 Das in der ersten Stufe erhaltene Produkt suspendiert  
man in 400 ml Ethanol und gibt auf einmal 0,4 Mol  
(72 g) einer Lösung von 30% Natriummethylat in Methanol  
zu. Nach 5-minütigem Rühren erreicht die Temperatur des  
Reaktionsmilieus 46°C. Man beobachtet die Bildung  
eines Präzipitats. Nach 10-minütigem weiteren Rühren  
20 saugt man das Präzipitat ab, wäscht mit Ethanol und  
dann mit Wasser und Ethanol und erhält nach Trocknen  
im Vakuum 77 g des erwarteten Produkts, das bei 135°C  
schmilzt.

25 Analyse für  $C_9H_7N_2O_4F$ :

	C	H	N
ber.: 20	47,79	3,10	12,39
gef.: 20	47,61	3,19	12,41

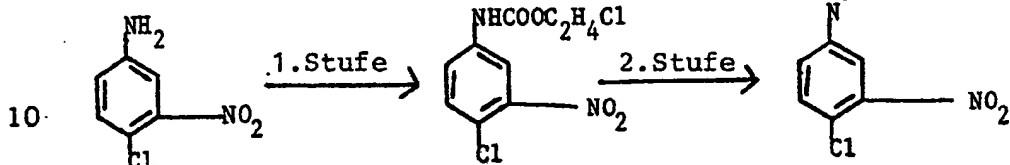
30

35

1 M/26 187

Beispiel 2

5



1 M/26 187

25

Nach Ende der Zugabe röhrt man eine weitere halbe Stunde.  
Nach Abkühlen des Reaktionsmilieus saugt man das Präzipitat ab. Man erhält nach erneutem Verseifen in Wasser bis zur Neutralität, Waschen mit Isopropanol und Trocknen bei 55°C im Vakuum ein Produkt, das man aus einer Dimethylformamid/Wasser-Mischung umkristallisiert. Das Produkt schmilzt dann bei 160°C.

10

Analyse für C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl:

	C	H	N	O	Cl
ber.:	44,55	2,90	11,60	26,38	14,61
gef.:	44,44	3,00	11,72	26,20	14,84

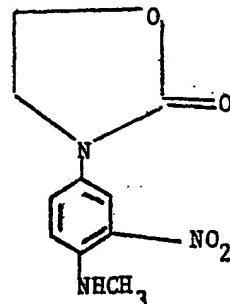
15

Beispiel 3

Herstellung von N-(4-Methylamino-3-nitrophenyl)-oxazolidon

20

25



Man gibt 0,05 Mol (11,3 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon (hergestellt in Beispiel 1) in 45 ml einer 33%igen Lösung von Methylamin in Alkohol. Nach 2,5-stündigem Rühren bei 20°C gießt man die Reaktionsmischung auf Wasser. Man saugt das Präzipitat ab, wäscht mit Wasser und Alkohol und trocknet dann im Vakuum. Man erhält 0,049 Mol (11,85 g) des gewünschten Produkts, das bei 192°C schmilzt.

1 M/26 187

26

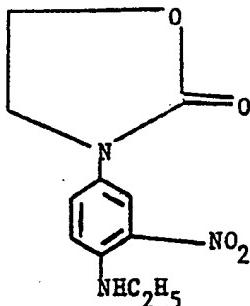
Analyse für  $C_{10}H_{11}N_3O_4$ :

		C	H	N	O
5	ber.:	50,63	4,64	17,72	27,00
	gef.:	50,41	4,69	17,64	26,86

Beispiel 4

10 Herstellung von N-(4-Ethylamino-3-nitrophenyl)-oxazolidon

15



- 20 Man gibt 0,05 Mol (11,3 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon (hergestellt in Beispiel 1) in 45 ml einer 33%igen Ethylaminlösung in Wasser. Man erhitzt die Suspension 1 h auf 95°C. Man beobachtet, daß sich ein Präzipitat bildete, das man nach Gießen des Reaktions-
- 25 milieus auf eine Eis/Wasser-Mischung absaugt. Nach Waschen mit Ethanol und Trocknen schmilzt das erhaltene Produkt bei 140°C.

Analyse für  $C_{11}H_{13}N_3O_4$ :

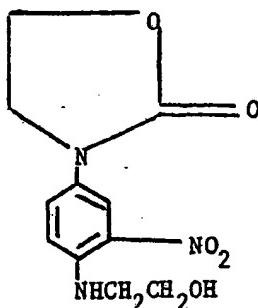
30		C	H	N	O
	ber.:	52,59	5,18	16,73	25,50
	gef.:	52,48	5,20	16,70	25,80

1 M/26 187

27

Beispiel 5

5 Herstellung von N-[4-( $\beta$ -Hydroxyethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon



15 Man gibt 0,31 Mol (70 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon in 280 ml Monoethanolamin. Die Mischung erhitzt man auf einem siedenden Wasserbad. Es bildet sich schnell ein Präzipitat. Das Reaktionsmilieu gießt man auf 600 ml Eiswasser.

20 Nach Absaugen des Präzipitats, Waschen mit Wasser und Trocknen im Vakuum erhält man 0,29 Mol (77,5 g) des erwarteten Produkts, das bei 184°C schmilzt.

25 Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>:

	C	H	N	O
ber.:	49,44	4,87	15,73	29,96
gef.:	49,37	4,79	15,82	29,92

30

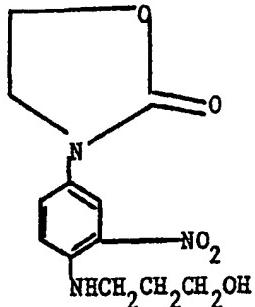
1 M/26 187

28

Beispiel 6

5 Herstellung von N-[4-( $\gamma$ -Hydroxypropyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon

10



15 Man gibt 0,02 Mol (4,5 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-oxazolidon in 10 ml 3-Aminopropan-1-ol. Man erhitzt 1 h auf 95°C und gießt die Mischung dann auf 100 ml Eiswasser, das mit Salzsäure versetzt ist. Man saugt das so erhaltene orangene Präzipitat ab und behandelt  
20 es in Wasser. Das Präzipitat schmilzt bei 159°C.

Analyse für C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>:

	C	H	N	O
ber.:	51,24	5,38	14,94	28,44
gef.:	51,13	5,41	14,97	28,20

30

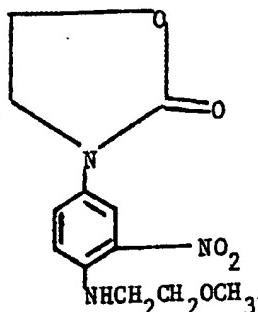
35

1 M/26 187

Beispiel 7

- 5 Herstellung von N-[4-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-3-nitro-phenyl]-oxazolidon

10



- 15 Man gibt 0,025 Mol (5,65 g) Fluoroxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 1, in 23 ml Methoxyethylamin. Man erhitzt die Reaktionsmischung auf 95°C, röhrt 10 min und gießt dann auf Eis. Man saugt das erhaltene Präzipitat ab und wäscht mit Wasser und anschließend mit Alkohol. Nach Umkristallisation aus Alkohol und Trocknen im Vakuum schmilzt das Präzipitat bei 148°C.
- 20

Analyse für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>:

		C	H	N	O
25	ber.:	51,24	5,34	14,95	28,47
	gef.:	51,21	5,31	15,12	28,25

Beispiel 8

- 30 Herstellung von N-[4-( $\gamma$ -Hydroxypropyl)-amino-3-nitro-phenyl]-oxazolidon

- 35 Man gibt 0,2 Mol (48,5 g) Chloroxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 2, in 100 ml 3-Aminopropan-1-ol. Man erhitzt 2,5 h auf 95°C, gießt das Reaktionsmilieu auf 100 g

1 M/26 187

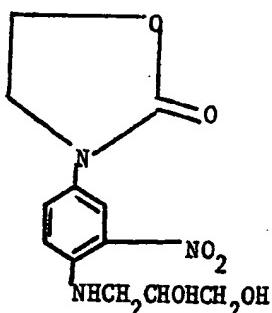
30

Eis, das mit 8 ml konzentrierter HCl versetzt ist, saugt ab, wäscht und trocknet. Das erhaltene Präzipitat (0,053 Mol; 14,8 g) schmilzt bei 159°C. Es ist mit dem gemäß Beispiel 6 erhaltenen Produkt identisch.

Beispiel 9

10 Herstellung von N-[4-( $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl)-amino-3-nitro-phenyl]-oxazolidon

15



20

Man gibt 0,05 Mol (11,3 g) Fluoroxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 1, in 45 ml einer Lösung von 3-Amino-1,2-propandiol. Man erhitzt 1,5 h auf 95°C, gießt die Lösung auf Eis, saugt das Präzipitat ab, wäscht und trocknet im Vakuum. Man erhält 0,048 Mol (14,2 g) eines rot-orangenen Produkts, das nach Umkristallisation aus Ethanol bei 150°C schmilzt.

Analyse für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>:

30

	C	H	N	O
ber.:	48,48	5,05	14,14	32,32
gef.:	48,45	5,15	14,25	32,15

35

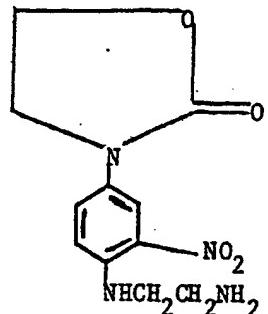
1 M/26 187

31

Beispiel 10

5 Herstellung von N-[4-( $\beta$ -Aminoethyl)-amino-3-nitrophenyl]-  
oxazolidon

10



15

Zu 45 ml reinem Ethylen diamin gibt man im Kalten unter  
Rühren 0,05 Mol (11,3 g) N-(4-Fluor-3-nitrophenyl)-  
oxazolidon. Die Temperatur erreicht 75°C. Man gießt das  
Reaktionsmilieu auf Eis. Man saugt das Präzipitat ab,  
20 wäscht es mit Wasser und mit Alkohol. Nach Umkristalli-  
sation schmilzt das Präzipitat bei 162°C.

Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:

25

	C	H	N	O
ber.:	49,62	5,26	21,05	24,06
gef.:	49,53	5,32	21,22	24,25

30

35

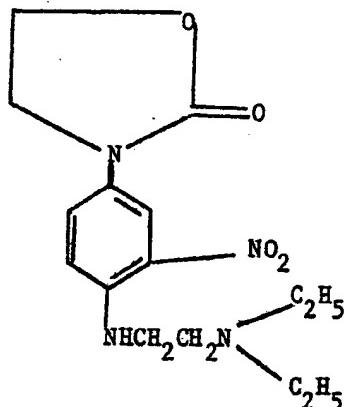
1 M/26 187

32

Beispiel 11:

5 Herstellung von N-[4-(*N,N*-Diethylaminoethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon

10



15

Man gibt 0,05 Mol (11,3 g) Fluoroxazolidon, hergestellt  
20 gemäß Beispiel 1, in 45 ml *N,N*-Diethylaminoethylamin.  
Man röhrt 1,5 h bei Raumtemperatur, gießt das Reak-  
tionsmilieu auf Eis, saugt das gebildete Präzipitat  
ab, wäscht es mit Wasser und dann mit Ethanol und  
trocknet im Vakuum. Man erhält 0,049 Mol (16 g) eines  
25 Produkts mit einem Schmelzpunkt von 124°C.

Analyse für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>:

30

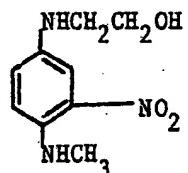
	C	H	N	O
ber.:	55,90	6,83	17,39	19,88
gef.:	56,02	6,87	17,59	20,04

1 M/26 187

33

Beispiel 12

5 Herstellung von 1-Methylamino-2-nitro-4-(β-hydroxyethyl)-aminobenzol



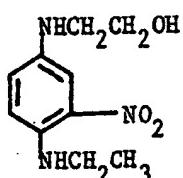
Man gibt 0,04 Mol (9,5 g) N-(4-Methylamino-3-nitrophenyl)-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 3, in eine Lösung aus 27 ml 3N NaOH und 10 ml Ethanol von  $95^\circ$ . Man erhitzt  
15 2 h auf einem siedenden Wasserbad, gießt die Lösung auf Eis, saugt das Präzipitat ab, wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum. Man erhält 0,038 Mol (8 g) des erwarteten Produkts mit einem Schmelzpunkt von  $114^\circ\text{C}$ .

20

Beispiel 13

Herstellung von 1-Ethylamino-2-nitro-4-(β-hydroxyethyl)-aminobenzol

25



30

Man behandelt 0,04 Mol (10,04 g) N-(4-Ethylamino-3-nitrophenyl)-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 4, wie in Beispiel 12 beschrieben und erhält 0,039 Mol (8,8 g) des erwarteten Produkts mit einem Schmelzpunkt von  $106^\circ\text{C}$ .

35

1 M/26 187

314

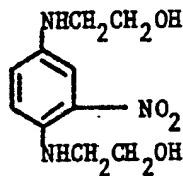
Analyse für C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>:

	C	H	N	O
5	ber.: 53,33	6,67	18,67	21,33
	gef.: 53,13	6,69	18,81	21,50

Beispiel 14

10 Herstellung von 1-(8-Hydroxyethyl)-amino-2-nitro-4-(8-hydroxyethyl)-aminobenzol

15



20 Man behandelt 0,2 Mol (53,4 g) N-[4-(8-Hydroxyethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 5, mit 135 ml 3N NaOH-Lösung, die mit 55 ml Ethanol von 96° versetzt ist. Man erhält 0,18 Mol (44,2 g) des gewünschten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 107°C.

25

30

35

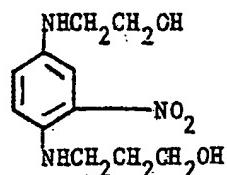
1 M/26 187

35

Beispiel 15

5 Herstellung von 1-( $\gamma$ -Hydroxypropyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

10



Man gibt 0,02 Mol (5,1 g) N-[4-( $\gamma$ -Hydroxypropyl)-amino-3-nitro-phenyl]-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 6 oder 8, zu 22 ml einer 2N NaOH-Lösung. Man erhitzt 30 min auf 80°C, worauf das gewünschte Produkt aus dem Reaktionsmilieu kristallisiert.

Nach Abkühlen saugt man das Präzipitat ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuum. Man erhält 0,016 Mol (4 g) eines Produkts mit einem Schmelzpunkt von 90°C.

Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>:

26

	C	H	N	O
ber.:	51,76	6,66	16,47	25,10
gef.:	51,70	6,74	16,45	25,11

30

35

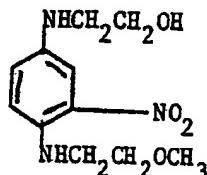
1 M/26 187

36

Beispiel 16

5 Herstellung von 1-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-2-nitro-4-  
( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

10



15 Man gibt 0,02 Mol (5,6 g) N-[4-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-  
3-nitrophenyl]-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 7,

zu 13,5 ml einer 3N NaOH-Lösung und 5,6 ml Ethanol von  
96°.

20 Man erhitzt die Suspension 15 min auf 95°C, gießt dann  
auf Eis, saugt das erhaltene Präzipitat ab, wäscht es  
mit Eiswasser und trocknet im Vakuum. Nach Umkristalli-  
sation aus Benzol schmilzt das Produkt bei 68°C.

Analyse für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:

	C	H	N	O
ber.:	51,76	6,67	16,47	25,10
gef.:	51,58	6,64	16,48	24,89

30

35

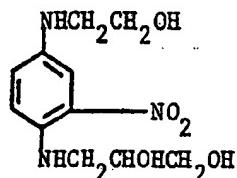
1 M/26 187

37

Beispiel 17

5 Herstellung von 1-( $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

10



Man gibt 0,04 Mol (11,9 g) N-(4-( $\beta,\gamma$ -Dihydroxypropyl)-amino-3-nitrophenyl)-oxazolidon, hergestellt gemäß  
15 Beispiel 9, zu 27 ml einer NaOH-Lösung, die mit 12 ml Ethanol von  $96^\circ$  versetzt ist. Man erhitzt 45 min auf einem siedenden Wasserbad, gießt das Reaktionsmilieu auf Wasser und extrahiert dann mit Ethylacetat. Man gibt eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Ethanol  
20 zu. Man saugt das gebildete Hydrochlorid ab und wäscht es mit Ethylacetat. Durch Behandlung mit Ammoniak von  $22^\circ$  Be (21,60%) erhält man ein Produkt, das nach Umkristallisation aus Ethanol bei  $102^\circ\text{C}$  schmilzt.

25 Analyse für  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$ :

	C	H	N	O
ber.:	48,7	6,27	15,50	29,50
gef.:	48,71	6,26	15,45	29,43

30

35

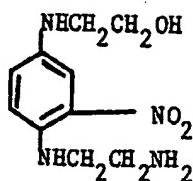
1 M/26 187

38

Beispiel 18

5 Herstellung von 1-( $\beta$ -Aminoethyl)-amino-2-nitro-4-  
( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol

10



15 Man gibt 0,4 Mol (10,64 g) N-[4-( $\beta$ -Aminoethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 10, zu 27 ml einer 3N NaOH-Lösung und 11 ml Ethanol von 96°. Man erhitzt 45 min auf 95°C, gießt die Lösung auf Eis, saugt das erhaltene Präzipitat ab und wäscht es mit Eiswasser. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 0,036 Mol  
20 (8,7 g) des erwarteten Produkts mit einem Schmelzpunkt von 112°C.

Analyse für C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>:

25	C	H	N	O
ber.:	50,00	6,67	23,33	20,00
gef.:	49,79	6,77	23,56	20,30

30

35

3g

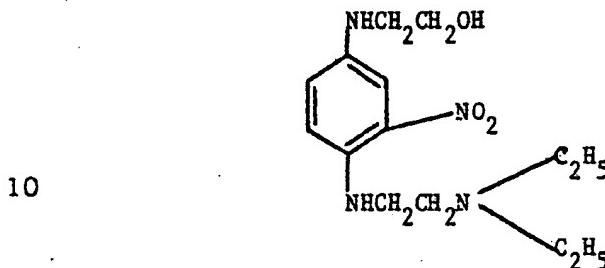
-31-

3536066

1 M/26 187

Beispiel 19

5 Herstellung des Dihydrochlorids von 1-( $\beta$ -Diethylaminoethyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzols



Man gibt 0,04 Mol (12,9 g) N-[4-(N,N- $\beta$ -Diethylaminoethyl)-amino-3-nitrophenyl]-oxazolidon, hergestellt gemäß Beispiel 11, in 27 ml 3N NaOH-Lösung und 12 ml Ethanol von 96°. Man erhitzt 45 min auf 95°C und gießt das Reaktionsmilieu auf Eis.

20 Das gewünschte Produkt extrahiert man mit Ethylacetat. Man gibt Salzsäure zur Ethylacetatphase, filtriert und isoliert das Dihydrochlorid. Man erhält 0,037 Mol (13,7 g).

25 Das mit NaOH in Wasser potentiometrisch bestimmte Molekulargewicht beträgt 369,5.

Berechnetes Molekulargewicht für  $C_{14}H_{26}N_4O_3Cl_2$ : 369,5.

Analyse für  $C_{14}H_{26}N_4O_3Cl_2$ :

30

	C	H	N	O	Cl
ber.:	45,53	7,05	15,18	13,00	19,24
gef.:	45,51	7,11	15,43	13,22	19,04

1 M/26 187

Anwendungsbeispiel 1

Man stellt folgende Färbemischung her:

5

- |  |           |
|--|-----------|
| 1-( $\beta$ -Methoxyethyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)aminobenzol (Verbindung des Beispiels 16)   | 0,02 g    |
| Monoethanolamin mit 20 Gew.-%  | 5 g       |
| 2-Butoxyethanol  | 10 g      |
| 10 CELLOSIZE W.P.O3, Fa. UNION CARBIDE<br>(Hydroxyethylcellulose)  | 2 g       |
| Ammoniumlaurylsulfat   | 5 g       |
| Wasser   | qsp 100 g |
| pH: 10,1   |           |
| 15 Diese Mischung lässt man 20 min bei 28°C auf entfärbte Haare einwirken. Sie verleiht diesen nach Shampooieren und Spülen folgende Färbung: 7 YR 6,8/2,5 gemäß dem Munsell-System. |           |

20

Anwendungsbeispiel 2

Man stellt folgende Färbemischung her:

- |  |           |
|--|-----------|
| 1-( $\beta$ , $\gamma$ -Dihydroxypropyl)-amino-2-nitro-4-( $\beta$ -hydroxyethyl)-aminobenzol<br>(Verbindung des Beispiels 17) | 0,5 g     |
| Alkohol von 96°  | 10 g      |
| Triethanolamin   | 0,5 g     |
| CELLOSIZE W.P.O3, Fa. UNION CARBIDE<br>(Hydroxyethylcellulose)   | 2 g       |
| 30 Alkyl(talg)dimethylhydroxyethylammonium-chlorid   | 2 g       |
| Wasser   | qsp 100 g |
| pH: 5  |           |
| 35 Man lässt diese Mischung 20 min bei 28°C auf dauer gewell-  |           |

1 M/26 187

- te graue Haare einwirken. Sie verleiht diesen nach Shampooieren und Spülen folgende Färbung:  
 6 1,8 RP 3,6/3,1 gemäß dem Munsell-System.

Anwendungsbeispiel 3

Man stellt folgende Färbemischung her:

10

1-(β-Aminoethyl)-amino-2-nitro-4-(β-hydroxyethyl)-aminobenzol (Verbindung des Beispiels 18)	1 g
2-Butoxyethanol	15 g
CARBOPOL 934 (Fa. GOODRICH CHEMICALS) (vernetzte Polyacrylsäure)	2 g
15 Wasser	qsp 100 g
pH: 9,5	

Man lässt diese Mischung auf zu 90% weiße natürliche Haare 30 min bei 28°C einwirken. Sie verleiht diesen nach

20

- Shampooieren und Spülen folgende Färbung:  
 3,8 RP 2,9/3,3 gemäß dem Munsell-System.

Anwendungsbeispiel 4

25

Man stellt folgende Färbemischung her:

1-(β-Methoxyethyl)-amino-2-nitro-4-(β-hydroxyethyl)-aminobenzol (Verbindung des Beispiels 16)	0,5 g
Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymer (Vinylacetat 90%, Crotonsäure 10%, Molekulargewicht: 45 000 - 50 000)	2 g
Alkohol zu 96°	50 g
Ammoniak mit 22° Be (21,6%) q.s.	pH = 9
Wasser	qsp 100 g

35

- Man trägt diese Wasserwell-Lotion auf entfärbte Haare auf. Nach Trocknen besitzen die Haare eine helle Parma-färbung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**